

10/58/083

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 2 月 12 日 (12.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/013239 A1(51) 国際特許分類:
H01F 27/32 // H02K 3/30

C09D 163/00, 5/03,

(KOMIYAMA, Hirofumi) [JP/JP]; 〒250-0113 神奈川県
南足柄市 岩原 6 6 8 日本ペルノックス株式会社内
Kanagawa (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009540

(22) 国際出願日: 2003 年 7 月 28 日 (28.07.2003)

(74) 代理人: 大島 正孝 (OHSHIMA, Masataka); 〒160-0004
東京都 新宿区 四谷四丁目 3 番地 福屋ビル 大島特許
事務所 Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(81) 指定国 (国内): KR, US.

(30) 優先権データ:
特願2002-227814 2002 年 8 月 5 日 (05.08.2002) JP(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本
ペルノックス株式会社 (NIPPON PELNOX CORPO-
RATION) [JP/JP]; 〒150-0004 東京都 港区 新橋 1 丁目
8 番 3 号 Tokyo (JP).添付公開書類:
— 国際調査報告書

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小宮山 宏文

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: EPOXY RESIN POWDER COATING MATERIAL

(54) 発明の名称: エポキシ樹脂粉体塗料

(57) Abstract: An epoxy resin powder coating material comprising an epoxy resin, a curing agent, a curing accelerator and a polyol of 40 to 110°C melting point. The polyol is, for example, a polyether polyol or polyester polyol of 1000 to 30,000 weight average molecular weight, and is contained in an amount of 10 to 60 parts by mass per 100 parts by mass of epoxy resin. This epoxy resin powder coating material is free from film detachment or cracking when the coated specimen after coating film curing is deformed, and is excellent in heat resistance and crack resistance.

(57) 要約: エポキシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤および40～110℃の融点を有するポリオールを含有するエポキシ樹脂粉体塗料である。ポリオールは、例えば1,000～30,000の重量平均分子量を有する、ポリエーテルポリオールまたはポリエステルポリオールであり、エポキシ樹脂100質量部に対して10～60質量部含有される。このエポキシ樹脂粉体塗料は、塗膜硬化後の塗装物を変形させても膜剥離やクラックの発生がなく、耐熱性、耐クラック性に優れている。

WO 2004/013239 A1

明 細 書

エポキシ樹脂粉体塗料

5 技術分野

本発明は、エポキシ樹脂粉体塗料に関する。さらに詳しくは、電気部品、例えば車両、船舶あるいは航空機のモーター（エンジンのスターターモーターその他）や発電機のコイルを被覆するための、耐熱性および耐クラック性に優れたエポキシ樹脂粉体塗料に関する。

10

従来の技術

従来、電気部品、例えば車両のスターターモーターのコイルを固着させるために、エポキシ樹脂系粉体塗料を使用して高温下におけるコイルを保護することが知られている。粉体塗料をコイルに塗布し、加熱しながら含浸および硬化させた後、このコイルを型に入れてプレス成型してコイルの外形を変形させてそのコイルを磁性体の空洞部に押し込むことにより装着する。

このような用途に用いられる可撓性を有する樹脂としては塩ビゾルが使用されている。また、可撓性を有するエポキシ樹脂系粉体塗料としては、（１）エポキシポリエステルハイブリッド型の粉体塗料（特開平１１－１５２４４４号公報）、（２）フェノール系硬化剤を使用したエポキシ樹脂系粉体塗料（特開昭６
1－０１２７６２号公報）、（３）ＥＶＡのような熱可塑性樹脂を応力緩和剤として用いたエポキシ樹脂系粉体塗料（特開平１０－１３０５４２号公報）が知られている。

しかしながら上記の粉体塗料はいずれも、塗布硬化後に塗装物をプレス成型させると、塗膜が剥がれたり塗膜にクラックが発生し易いという問題があった。

25

発明の開示

本発明の目的は塗膜硬化後の塗装物を変形させても膜剥離やクラックの発生が

ない耐熱性、耐クラック性に優れたエポキシ樹脂粉体塗料を提供することにある。

本発明の他の目的および利点は、以下の説明から明らかになる。

- 本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、エポキシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤および40～110℃の融点を有するポリオールを含有するエポキシ樹脂粉体塗料により達成される。
- 5

発明の好ましい実施形態

- 本発明で用いられるエポキシ樹脂としては、分子中に少なくとも2ケのエポキシ基を有するものであればよく、従来公知のエポキシ樹脂を使用することができる。
- 10
- このようなエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ハロゲン化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ハロゲン化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、レゾルシン型エポキシ樹脂、テトラヒドロフェニルエタン型エポキシ樹脂、
- 15
- ポリオレフィン型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂およびトリグリシジルイソシアネート等が挙げられる。これらの中で、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂およびフェノールノボラック型エポキシ樹脂が特に好ましく使用される。エポキシ樹脂は1種だけ使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。
- 20
- 本発明で用いられるエポキシ樹脂のエポキシ当量は、好ましくは200～2,500、より好ましくは200～2,000であり、軟化点は、好ましくは50～150℃、より好ましくは70～130℃である。エポキシ当量が200未満では、粉体塗料の製造時および貯蔵時の安定性が悪くなり易く、一方2,500を超えると塗料の硬化塗膜が、耐食性、耐薬品性等において所望の性能が得られ
- 25
- 難くなる。また、軟化点が50℃未満では、貯蔵中に粉体塗料がブロッキングし易くなり、一方150℃を超えると粉体塗料の加熱硬化時の熱流動性が悪くなり平滑な塗膜が得られ難くなる。エポキシ樹脂を2種以上混合して使用する場合、そのうちの少なくとも1種に50～150℃の軟化点を有するものを使用すれば

残りのエポキシ樹脂は50℃未満の軟化点を有する液状のものであることができる。

本発明で用いられる硬化剤としては、例えば酸無水物、アミン類、フェノール類、アミド類等が挙げられる。これらの中で酸無水物が好ましく用いられる。酸無水物としては、例えばフタル酸無水物、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコール無水トリメリット酸、ピフェニルテトラカルボン酸無水物、グリセロールトリス無水トリメリット酸等の芳香族カルボン酸無水物；アゼライン酸無水物、セバシン酸無水物、ドデカン二酸無水物、ドデセニル無水コハク酸、ポリアゼライン酸無水物、ポリセバシン酸無水物、ポリドデカン二酸無水物、ポリエイコサ二酸無水物等の脂肪族カルボン酸の無水物；メチルナジック酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、ナジック酸無水物、ヘット酸無水物、ハイミック酸無水物、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸-無水マレイン酸付加物、クロレンド酸等の脂環式カルボン酸無水物が挙げられる。これらの酸無水物の中でポリアゼライン酸無水物、ポリセバシン酸無水物、ポリドデカン二酸無水物、ポリエイコサ二酸無水物等のポリ酸ポリ無水物および上記芳香族カルボン酸無水物が特に好ましく用いられる。

硬化剤の使用量は、エポキシ樹脂のエポキシ基に対する硬化剤の当量比で表して0.2~1.2の範囲が好ましく、0.3~0.9の範囲がさらに好ましい。上記硬化剤は1種単独で用いることができまた2種以上を混合して用いることもできる。上記硬化剤の使用量が0.2より少ないときは、塗布硬化膜の接着力の低下を招く傾向があり、また1.2より多いときは、塗装時にエポキシ樹脂粉体塗料の熔融粘度が高くなったり、または急激な硬化反応を伴い発泡し、被着物への含浸性が乏しくなる傾向がある。

本発明に用いる硬化促進剤としては、エポキシ樹脂に使用される従来から公知のものを使用することができる。具体的にはトリエチルアミン、N,N-ジメチルベンジルアミン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、

- N, N-ジメチルアニリンなどの3級アミン; 2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなどのイミダゾール化合物; イミダゾール化合物のトリアジン塩、シアノエチル塩、シアノエチルトリメリット酸塩などの各種塩類; 酢酸亜鉛、酢酸ナトリウムなどの金属系化合物; テトラアンモニウムブロマイドなどの第4級アンモニウム塩; アミド化合物; 過酸化物; アゾ化合物; シアネート化合物; イソシアネート化合物; 有機リン化合物などを挙げることができる。これらの中で有機リン化合物が好ましく用いられる。これら硬化促進剤の配合割合は、エポキシ樹脂100質量部に対し好ましくは0.1~5質量部、より好ましくは0.5~3.5質量部、さらに好ましくは、0.5~2.0質量部である。
- 10 本発明のエポキシ樹脂粉体塗料に添加されるポリオールは40~110℃の融点を有する。40℃未満の融点を有するポリオールは貯蔵中に粉体塗料がブロッキングし易くなるので好ましくない。またポリオールの融点が110℃を超えると粉体塗料の加熱硬化時の熱流動性が悪くなり平滑な塗膜が得られなくなる。40~110℃の融点を有するポリオールはエポキシ樹脂と相溶性が悪く、しかも
- 15 熱可塑性を示す物質であり有利に用いられる。すなわち、このポリオールは塗布硬化後の膜のエポキシ樹脂の骨格の隙間に存在して、膜に外力が加わったときに応力を緩和するように作用し、その結果、膜の可撓性が高くなるものと考えられる。塩ビのような熱可塑性樹脂の可塑剤として用いられるフタル酸エステル系可塑剤やアジピン酸エステル系可塑剤などをエポキシ樹脂組成物に添加した場合には、その硬化物中からその可塑剤がブリードアウトし易く、目的とする可撓性を硬化物に付与させることは困難である。またEVAのような有機ゴム系の可撓性付与剤は添加量によっては硬化物中からブリードアウトするため、目的とする可撓性をエポキシ樹脂組成物の硬化物に付与させることは困難である。さらに、フェノール系硬化剤を用いた場合には、エポキシ樹脂とフェノール系樹脂とが結合
- 20 して形成される骨格そのものがフェノール系樹脂により可撓性を得ているので、
- 25 可撓性の大きさの調整が困難である。

40~110℃の融点を有するポリオールとしては、例えば、それぞれ40~110℃の融点を有するポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポ

- リカーポネートポリオール、アクリルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、直鎖状ポリオール、およびポリシロキサンポリオールを挙げることができる。トリメチロールプロパンは、59℃の融点を有するので同様に使用することができる。40～110℃の融点を有する直鎖状ポリオールとして、1,6-ヘキサ
- 5 ンジオールを挙げることができる。これらの中でそれぞれ1,000～30,000の重量平均分子量を有するポリエーテルポリオールおよびポリエステルポリオールが好ましく用いられる。さらにそれぞれ1,500～20,000の重量平均分子量を有するポリエーテルポリオールおよびポリエステルポリオール、特にポリエーテルポリオールがより好ましく用いられる。このポリエーテルポリオールとして、特に3,000～10,000の重量平均分子量を有する、アルキ
- 10 レングリコール（例えばメチレングリコール、エチレングリコール、プロピレングリコールまたはブチレングリコール）の単独重合体または共重合体がより好ましく用いられる。この単独重合体として、それぞれ3,000～10,000の重量平均分子量を有する、ポリエチレングリコールが特に好ましく用いられる。
- 15 またこの共重合体として3,000～10,000の重量平均分子量を有する、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール共重合体が特に好ましく用いられる。ポリプロピレングリコール自体は40℃未満の融点を有するので単独での使用に適さない。ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール共重合体中のポリプロピレングリコールの含有量は、好ましくは50重量%以下である。
- 20 る。

ポリオールの使用量は、エポキシ樹脂100質量部に対して、好ましくは10～60質量部、より好ましくは、15～50質量部、さらに好ましくは、20～40質量部である。

- 本発明の粉体塗料には、必要に応じて、無機または有機の充填材を添加することが
- 25 ことができる。無機充填材としては、例えばシリカ、シリコンカーバイド、窒化珪素、窒化ホウ素、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、マイカ、タルク、クレー、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、珪酸カルシウム、珪

酸アルミニウム、珪酸リチウムアルミニウム、珪酸ジルコニウム、チタン酸バリウム、硝子繊維、炭素繊維、二硫化モリブデン、アスベスト等が挙げられる。これらのうち、シリカ、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、珪酸カルシウムが好ましく、炭酸カルシウムがさらに好ましい。これら充填材は

5 一種の単独で、あるいは二種以上を混合して用いてもよい。無機充填剤は、カップリング剤で表面処理を施したものとしても使用できる。無機充填剤の使用量は、粉体塗料に対し、好ましくは10～70質量%、より好ましくは15～55質量%、さらに好ましくは20～45質量%である。

本発明の粉体塗料には、上記充填剤の他に、目的に応じて、着色剤、カップリング剤、レベリング剤、滑剤等を適宜添加することができる。着色剤としては、

10 例えばフタロシアニン、アゾ、ジスアゾ、キナクリドン、アントラキノン、フラバントロン、ペリノン、ペリレン、ジオキサジン、縮合アゾ、アゾメチンまたはメチン系の各種有機系色素、酸化チタン、硫酸鉛、酸化亜鉛、クロムイエロー、ジnkイエロー、クロムパーミリオン、弁柄、コバルト紫、紺青、群青、カーボンブラック、クロムグリーン、酸化クロム、コバルトグリーン等の無機顔料が挙げられる。

15

カップリング剤としては、例えば3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、N-(2-(ビニルベンジルアミノ)エチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン等のシラン系カップリング剤；イソプロピル(N-エチルアミノエチルアミノ)チタネート、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、チタニウムジ(ジオクチルピロフォスフェート)オキシアセテート、テトライソプロピルジ(ジオクチルフォ

20

25

- スファイト) チタネート、ネオアルコキシトリ (p-N- (β-アミノエチル) アミノフェニル) チタネート等のチタン系カップリング剤; Zr-アセチルアセトネート、Zr-メタクリレート、Zr-プロピオネート、ネオアルコキシジルコネート、ネオアルコキシトリスネオデカノイルジルコネート、ネオアルコキシトリス (ドデカノイル) ペンゼンスルフォニルジルコネート、ネオアルコキシトリス (エチレンジアミノエチル) ジルコネート、ネオアルコキシトリス (m-アミノフェニル) ジルコネート、アンモニウムジルコニウムカーボネート、Al-アセチルアセトネート、Al-メタクリレート、Al-プロピオネート等のジルコニウムまたはアルミニウム系カップリング剤等が挙げられる。これらのうち、
- 10 シラン系カップリング剤およびチタン系カップリング剤等が好ましい。

- レベリング剤としては、例えばエチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアクリレート類からなる分子量4,000~12,000のオリゴマー類、エポキシ化大豆脂肪酸、エポキシ化アピエチルアルコール、水添ひまし油、チタン系カップリング剤等が挙げられる。滑剤として
- 15 は、例えばパラフィンワックス、マイクロワックス、ポリエチレンワックス等の炭化水素系滑剤、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸等の高級脂肪酸系滑剤、ステアリルアミド、パルミチルアミド、オレイルアミド、メチレンビスステアロアミド、エチレンビスステアロアミド等の高級脂肪酸アミド系滑剤、硬化ひまし油、ブチルステアレート、エチレ
- 20 ングリコールモノステアレート、ペンタエリスリトール (モノー、ジー、トリー、またはテトラー) ステアレート等の高級脂肪酸エステル系滑剤、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリグリセロール等のアルコール系滑剤、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、リシノール酸、ナフテン酸等のマグネシウム、カルシウ
- 25 ム、カドミウム、バリウム、亜鉛、鉛等の金属塩である金属石鹸類、カルナウバロウ、カンデリラロウ、密ロウ、モンタンロウ等の天然ワックス類が挙げられる。

本発明のエポキシ樹脂粉体塗料は、例えば溶融混合法、ドライブレンド法やその他の一般的な方法により製造することができる。例えば溶融混合法では、エポ

キシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤、上記ポリオール、および必要に応じ充填剤、カップリング剤、着色剤、レベリング剤、滑剤等の配合成分を、ヘンシェルミキサーなどを用いて乾式混合後、ニーダー、エクストルーダーなどにより熔融混合処理し、ついで混合物を冷却固化し、微粉碎後分級して所望の粒度のものを採取し、

5 本発明のエポキシ樹脂粉体塗料とすることができる。この粉体塗料の粒子の粒径は、好ましくは $5 \sim 250 \mu\text{m}$ の範囲にある。

本発明の粉体塗料は、流動浸漬法、静電流動槽法、静電スプレー法、カスケード法等の各種塗装方法により、被着物品の表面例えばモーター用のコイルに塗装される。コイルへの塗装は、例えば、流動浸漬法を用いて塗装する場合、コイル

10 を、好ましくは $150^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $160^\circ\text{C} \sim 190^\circ\text{C}$ に予熱後、流動浸漬槽に浸漬して行われる。次に、このコイルをさらに、好ましくは $140^\circ\text{C} \sim 220^\circ\text{C}$ で10分～1時間加熱することにより、熔融物を完全硬化させる。硬化された膜の厚みは $20 \mu\text{m} \sim 10 \text{mm}$ である。

15 実施例

次に実施例によって、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例 1

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（「エピコート1004」、ジャパンエポキシレジン株式会社製、エポキシ当量 925 g/eq 、軟化点 97°C ）50質量部、

20 ポリエイコサ二酸無水物（水酸基当量 257.5 g/eq ）7質量部、ポリエチレングリコール（「PEG-6000S」、三洋化成工業（株）製、平均分子量8,300、融点 61°C ）15質量部、トリフェニルフォスフィン0.5質量部、炭酸カルシウム（平均粒径 $3 \mu\text{m}$ ）35質量部、シラン系カップリング剤（「KBM-303」、信越シリコーン（株）製）0.1質量部および弁柄（「トダカラー100ED」、戸田工業社製）3.5質量部をミキサーで粉碎、混合した後、

25 2軸ニーダーを用いて熔融混合した。得られた混練物を冷却、固化した後、粉碎し目開き $180 \mu\text{m}$ の篩を通して本発明のエポキシ樹脂粉体塗料を得た。

(試験項目)

本発明のエポキシ樹脂粉体塗料を塗装して得られた塗装物品の性能評価法および評価基準は次の通りである。

(1) 耐温度サイクル性試験

- 5 各実施例および各比較例で得られたエポキシ樹脂粉体塗料を、190℃に予熱した帯状の銅線（幅50mm×厚み1.2mm×長さ3m）に浸漬法により塗布し、さらに190℃、15分の条件下で後硬化させ、25℃の冷水中に浸漬させて強制的に冷却した。塗布膜の厚みは800μmであった。その後、外径180mmの金属製の円筒に5周巻き付けて試験片とした。この試験片を125℃に急熱して30分間保持した後に-40℃に急冷して30分間保持する温度サイクル試験を24時間（24サイクル）繰り返し、銅線表面の塗布膜にクラックが発生する状況を目視で観察し、次の記号で区分し、◎を耐温度サイクル性「優秀」、○を耐温度サイクル性「良好」と判断した。
- 10

◎・・・クラック、剥離を全く生じなかったもの

- 15 ○・・・10サイクルまでクラック、剥離が発生せず、24サイクルまでにクラック、剥離を生じたもの

△・・・10サイクル以下でクラック、剥離が発生したもの

×・・・試験片に巻き付ける時にクラック、剥離が発生したもの

(2) 耐屈曲性試験

- 20 JIS K5600 5-1に準拠して、各実施例および各比較例で得られたエポキシ樹脂粉体塗料を、190℃に予熱した試験板（150×50×0.3mm、鋼板）に、流動浸漬法により塗布し、さらに190℃で15分間維持した後に自然冷却して厚み200μmの膜を形成した。JIS K5600に記載の屈曲試験機を用い、心棒の直径（2mm、3mm、4mm、5mm、6mm、8mm、10mm）を変えて、塗膜を外側にして試験片を折り曲げ、塗膜に割れ（クラック）および剥がれを認めない最小の心棒の直径を記録する。直径の数字が小さいほど優れた耐屈曲性を有する。なお心棒の直径10mmで割れまたは剥がれが認められるものを「10超」とした。
- 25

比較例 1

実施例 1 において使用したポリエチレングリコールを使用しなかった他は実施例 1 と同様にして粉体塗料を得たのち、実施例 1 と同様に塗布、硬化させ、実施例 1 と同様に試験した。

5 比較例 2

実施例 1 において使用したポリエチレングリコール 15 質量部およびシラン系カップリング剤 0.1 質量部に代えて、比較例 2 ではエチレン-酢酸ビニル共重合体（「スミテート RB-11」、住友化学工業株式会社製、平均分子量 20,000）15 質量部およびチタネート系カップリング剤（「KR-46B」、味の素（株）製）0.1 質量部を使用した他は実施例 1 と同様にして粉体塗料を得たのち、実施例 1 と同様に塗布、硬化させ、実施例 1 と同様に試験した。

比較例 3

実施例 1 において使用したポリエチレングリコールおよび充填材を使用せず、また実施例 1 において使用した硬化剤 ポリエイコサ二酸無水物 7 質量部および硬化促進剤トリフェニルフォスフィン 0.5 質量部に代えて、フェノール樹脂（水酸基当量 219 g/eq、軟化点 80℃）10 質量部および硬化促進剤イミダゾール系アジン誘導体（「2MZ-A」四国化成（株）製）1 質量部を使用した他は実施例 1 と同様にして粉体塗料を得たのち、実施例 1 と同様に塗布、硬化させ、実施例 1 と同様に試験した。

20 実施例 2～4

実施例 1 で用いたビスフェノール A 型エポキシ樹脂 50 質量部に代えて、実施例 2 においてはビスフェノール F 型エポキシ樹脂（「エポトート YDF-2004」東都化成（株）製、エポキシ当量 950 g/eq、軟化点 65℃）50 質量部を使用し、実施例 3 においてはオークレゾールノボラック型エポキシ樹脂（「エピクロン N-690」、大日本インキ化学（株）製、エポキシ当量 215 g/eq、軟化点 93℃）50 質量部を使用し、また、実施例 3 でポリエイコサ二酸無水物の使用量を 30 質量部とした他は実施例 1 と同様にしてエポキシ樹脂粉体塗料を得、ついで実施例 1 と同様に塗布、硬化した。そして、実施例 1 と同

様に試験した。

- さらに、実施例 1 で用いたポリエチレングリコール 15 質量部およびシラン系カップリング剤 0.1 質量部に代えて、実施例 4 において、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール共重合体（「PE-128」、三洋化成工業（株）製、平均分子量 7,000、PEG(2000)-PPG(3000)-PEG(2000)の構造、融点 63℃）13 質量部およびチタネート系カップリング剤（「KR-46B」、味の素（株）製）0.1 質量部を使用した他は実施例 1 と同様にしてエポキシ樹脂粉体塗料を得、ついで実施例 1 と同様に塗布、硬化した。そして実施例 1 と同様に試験した。

10 実施例 5

表 1 に示す材料を用いて実施例 1 と同様にしてエポキシ樹脂粉体塗料を得、ついで実施例 1 と同様に塗布、硬化した。そして実施例 1 と同様に試験した。

- 以上の実施例 1～5 および比較例 1～3 で用いたエポキシ樹脂粉体塗料の材料およびその配合比ならびにエポキシ樹脂粉体塗料を塗装して得られた塗装物品の性能を表 1 にまとめて示す。実施例 1～5 の塗装物品の耐温度サイクル性はいずれも「◎」（優秀）または「○」（良好）であり従って比較例の「×」に比して優れている。また実施例 1～5 の耐屈曲性はいずれも「2mm」であって比較例 1～3 の「5mmまたは10mm超」に比して優れている。

表 1

	実施例					比較例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
エポキシ樹脂 1	5 0	0	0	5 0	5 0	5 0	5 0	5 0
エポキシ樹脂 2	0	5 0	0	0	0	0	0	0
エポキシ樹脂 3	0	0	5 0	0	0	0	0	0
硬化剤 1	7	7	3 0	7	0	7	7	0
硬化剤 2	0	0	0	0	8	0	0	0
硬化剤 3	0	0	0	0	0	0	0	1 0
硬化促進剤 1	0. 5	0. 5	0. 5	0. 5	0. 1	0. 5	0. 5	0
硬化促進剤 2	0	0	0	0	0	0	0	1
ポリオール 1	1 5	1 5	1 5	0	1 9	0	0	0
ポリオール 2	0	0	0	1 3	0	0	0	0
EVA	0	0	0	0	0	0	1 5	0
充填材 1	3 5	3 5	3 5	3 5	0	3 5	3 5	0
充填材 2	0	0	0	0	4 5	0	0	0
カップリング剤 1	0. 1	0. 1	0. 1	0	0. 2	0. 1	0	0. 2
カップリング剤 2	0	0	0	0. 1	0	0	0. 1	0
弁柄	3. 5	3. 5	3. 5	3. 5	3. 5	3. 5	3. 5	3. 5
耐温度サイクル 性	◎	◎	◎	◎	○	×	×	×~△
耐屈曲性 (m m)	2	2	2	2	2	1 0 超	1 0 超	5

エポキシ樹脂 1 : ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (「エピコート 1 0 0 4」、

ジャパンエポキシレジン（株）製、エポキシ当量 925 g/eq、軟化点 97℃)

エポキシ樹脂 2：ビスフェノール F 型エポキシ樹脂（「エポトート YDF-2004」東都化成（株）製、エポキシ当量 950 g/eq、軟化点 65℃)

- 5 エポキシ樹脂 3：オークレゾールノボラック型エポキシ樹脂（「エピクロン N-690」、大日本インキ化学（株）製、エポキシ当量 215 g/eq、軟化点 93℃)

硬化剤 1：ポリエイコサ二酸無水物（水酸基当量 257.5 g/eq)

- 10 硬化剤 2：ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物（水酸基当量 161 g/eq)

硬化剤 3：フェノール樹脂（水酸基当量 219 g/eq、軟化点 80℃)

硬化促進剤 1：トリフェニルフォスフィン

硬化促進剤 2：イミダゾール系アジン誘導体（「2MZ-A」、四国化成（株）製)

- 15 充填材 1：炭酸カルシウム（平均粒径 3 μm)

充填材 2：球状シリカ（「FB-74」、電気化学（株）製、平均粒径 15 μm)

ポリオール 1：ポリエチレングリコール（「PEG-6000S」、三洋化成工業（株）製、平均分子量 8,300、融点 61℃)

- 20 ポリオール 2：ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール共重合体（「PE-128」、三洋化成工業（株）製、平均分子量 7,000、融点 63℃)

EVA：エチレン-酢酸ビニル共重合体（「スミテート RB-11」、住友化学工業（株）製、平均分子量 20,000)

- 25 カップリング剤 1：シラン系カップリング剤（「KBM-303」、信越シリコン（株）製)

カップリング剤 2：チタネート系カップリング剤（「KR-46B」、味の素（株）製)

- 以上のとおり、エポキシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤および40～110℃の融点を有するポリオールを必須成分とする本発明のエポキシ樹脂粉体塗料を用いることで、硬化後の膜被覆物品を曲げても、膜に剥離およびクラックは発生せず、固着性にも優れた固着材が得られることがわかる。従って、本発明の粉体塗料は、
- 5 耐熱性、耐クラック性・耐ヒートサイクル性・含浸性を同時に満足させるので、モーターおよび発電機のコイル、例えば車両のスターターモーターのフィールドコイルなどの電気部品用の粉体塗料として有用である。

請 求 の 範 囲

1. エポキシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤および40～110℃の融点を有するポリオールを含有するエポキシ樹脂粉体塗料。

5

2. 前記ポリオールは前記エポキシ樹脂100質量部に対して10～60質量部含有する請求項1記載のエポキシ樹脂粉体塗料。

3. 前記ポリオールはポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、アクリルポリオールおよびポリシロキサンポリオールからなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項1記載のエポキシ樹脂粉体塗料。

4. 前記ポリオールは、ポリエーテルポリオールまたはポリエステルポリオールでありそして1,000～30,000の重量平均分子量を有する請求項1記載のエポキシ樹脂粉体塗料。

5. 前記ポリオールは1,500～20,000の重量平均分子量を有するポリエーテルポリオールである請求項1記載のエポキシ樹脂粉体塗料。

20

6. 前記ポリオールは3,000～10,000の重量平均分子量を有する、アルキレングリコールの単独重合体または共重合体である請求項1記載のエポキシ樹脂粉体塗料。

7. 前記ポリオールは3,000～10,000の重量平均分子量を有するポリエチレングリコールであるかまたは3,000～10,000の重量平均分子量を有する、ポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールの共重合体である請求項1記載のエポキシ樹脂粉体塗料。

25

8. 前記硬化剤が酸無水物である請求項1～7のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂粉体塗料。

- 5 9. 前記硬化剤がポリエイコサ二酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物またはトリメリット酸無水物である請求項1～7のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂粉体塗料。

- 10 10. 請求項1～9のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂粉体塗料で塗装された物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/09540

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C09D163/00, C09D5/03//H01F27/32, H02K3/30		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ C09D163/00-163/10, C09D5/03		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5574112 A (BASF Lacke & Farben AG.), 12 November, 1996 (12.11.96), Full description & JP 8-500617 A	1-10
A	JP 62-174280 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 31 July, 1987 (31.07.87), Claims; page 2, lower left column, line 13 to lower right column, line 12 (Family: none)	1-10
A	JP 50-40629 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 14 April, 1975 (14.04.75), Claims (Family: none)	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 03 September, 2003 (03.09.03)	Date of mailing of the international search report 16 September, 2003 (16.09.03)	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09540

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 54-152031 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 29 November, 1979 (29.11.79), Claims (Family: none)	1-10
A	JP 10-130542 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 19 May, 1998 (19.05.98), Claims; Par. Nos. [0002], [0014]; column 7, line 24 (Family: none)	1-10
A	JP 11-92628 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 06 April, 1999 (06.04.99), Claims (Family: none)	1-10
A	EP 299420 A2 (PPG INDUSTRIES, INC.), 18 January, 1989 (18.01.89), Claims & JP 64-36663 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09D163/00, C09D5/03 // H01F27/32, H02K3/30

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09D163/00-163/10, C09D5/03

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 5574112 A(ヒーエーエスエフ ラッケ ウント ファルベソ・アクチエンゲゼルシャフト) 1996. 11. 12、明細書全体 & JP 8-500617 A	1-10
A	JP 62-174280 A(日本ペイント株式会社)1987. 07. 31 特許請求の範囲、第2頁左下欄第13行~同頁右下欄第12行 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 50-40629 A(大日本インキ化学工業株式会社)1975. 04. 14 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 09. 03

国際調査報告の発送日

16.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤原 浩子



4V

9155

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 54-152031 A(日本ペイント株式会社)1979. 11. 29 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 10-130542 A(日本化薬株式会社)1998. 05. 19 特許請求の範囲、段落0002, 0014、第7欄第24行 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 11-92628 A(日本化薬株式会社)1999. 04. 06 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	EP 299420 A2 (PPG INDUSTRIES, INC.) 1989. 01. 18 特許請求の範囲 & JP 64-36663 A	1-10